





Titanium-containing catalyst and process for the production of polyester

Patent number: DE19513056
Publication date: 1996-10-10
Inventor: SCHMIDT WOLFGANG DR (DE); THIELE ULRICH DR (DE); GRIEBLER WOLF-DIETER DR (DE); HIRTHE BERND (DE); HIRSCHBERG ELKE (DE)
Applicant: ZIMMER AG (DE); SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C08G63/85; C08G63/16; C09K15/32; C08G63/199; C08G63/181; C08G63/183; B01J21/06; B01J23/02; B01J21/10
- **europaean:** C08G63/85
Application number: DE19951013056 19950407
Priority number(s): DE19951013056 19950407

Also published as:

	EP0736560 (A2)
	US5656716 (A1)
	EP0736560 (A3)
	EP0736560 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE19513056

Abstract of corresponding document: **US5656716**

The present invention comprises a new catalyst for the production of polyesters consisting essentially of a finely dispersed, large surface area titanium compound selected from hydrated TiO_2 obtained by hydrolysis and having the composition $y\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ and from titanates having the composition $(\text{MeO})_x(\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$, wherein Me is an alkaline earth metal or alkali metal. In addition, the present method comprises a process for the production of polyesters using this catalyst as an esterification or transesterification catalyst and as a polycondensation catalyst, whereby a phosphorous-oxygen-compound is added immediately before, during, or after the polycondensation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 195 13 056.1
22 Anmeldetag: 7. 4. 95
43 Offenlegungstag: 10. 10. 96

DE 195 13 056 A 1

71 Anmelder:

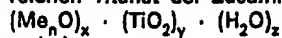
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE; Sachtleben Chemie
GmbH, 47198 Duisburg, DE

72 Erfinder:

Schmidt, Wolfgang, Dr., 63571 Gelnhausen, DE;
Thiele, Ulrich, Dr., 63486 Bruchköbel, DE; Griebler,
Wolf-Dieter, Dr., 47441 Moers, DE; Hirthe, Bernd,
47918 Tönisvorst, DE; Hirschberg, Elke, 47447 Moers,
DE

54 Titanhaltige Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung von Polyester

57 Katalysator zur Herstellung von Polyestern, bestehend aus
einem feindispersen, oberflächenreichen, durch Hydrolyse
erhaltenen TiO_2 oder aus einem feindispersen, oberflächen-
reichen Titanat der Zusammensetzung



wobei

Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr oder Ba

n = 1 für Me = Erdalkali und

n = 2 für Me = Alkali

x = 0,0001 bis 6

y = 1

z = 0,01 bis 2

und wobei

oberflächenreich eine Kristallitgröße von ≤ 100 nm und eine
spezifische Oberfläche von > 10 m²/g und feindispers eine
Partikel/Aggregatgröße von < 10 µm bedeutet.

Des weiteren Verfahren zur Herstellung von Polyestern unter
Verwendung dieses Katalysators als Veresterungs- oder
Umesterungskatalysator und als Polykondensationskatalysa-
tor, wobei vor, während oder nach der Polykondensation
eine Phosphor-Sauerstoff-Verbindung (10-200 ppm
Phosphor) zugesetzt wird.

DE 195 13 056 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft einen titanhaltigen Katalysator zur Polyesterherstellung mit hoher katalytischer Aktivität, die durch das bei der Veresterung entstehende Wasser nicht beeinträchtigt wird. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von thermisch stabilen, farblich einwandfreien Polyestern mit möglichst geringem Ethergehalt durch Veresterung oder Umesterung und nachfolgende Polykondensation in Gegenwart dieses titanhaltigen Katalysators.

Die Herstellung von Polyestern erfolgt im allgemeinen so, daß ein Diol mit einer Dicarbonsäure oder einem niederen Dicarbonsäureester, z. B. Dimethylester, umgesetzt wird. Es entsteht zunächst der entsprechende Dicarbonsäurediester, der bei ansteigenden Temperaturen unter vermindertem Druck ein- oder mehrstufig polykondensiert wird, wobei Diol und Wasser frei werden. Beide Reaktionsschritte benötigen Katalysatoren oder werden durch solche zumindest beschleunigt. Als geeignete Katalysatoren für die Veresterung werden hauptsächlich Titanverbindungen, für die Umesterung Verbindungen des Mn, Co und Zn genannt, für die Polykondensation Verbindungen des Sb, Ti, Pb, Ge, Zn und Sn, wobei als Verbindungen gemeinhin Oxide, Alkoholate, Acetate oder Carboxylate in Betracht kommen. Die Katalysatormetallmengen liegen meist zwischen 20 und 500 ppm, bezogen auf den Polyester.

Von diesen Katalysatoren sind Titanverbindungen die wirkungsvollsten und am vielseitigsten einsetzbaren, weil sie sowohl in der Veresterung oder Umesterung und in der Polykondensation eingesetzt werden können und völlig ungiftig sind. Lediglich bei Polyethylenterephthalat (PET) ist der Einsatz von Cokatalysatoren nötig, um Verfärbungen zu vermeiden. Der Einsatz des Titans erfolgt überwiegend in Form seiner Alkoholate, auch der Einsatz von Titansalzen ist beschrieben worden. Von den besonders häufig eingesetzten Titanalkoholaten ist jedoch bekannt, daß sie in der Veresterungsphase durch das dort entstehende Wasser hydrolysiert und damit katalytisch inaktiviert werden, so daß eine Katalysatornachspeisung für die Polykondensation und allgemein hohe Katalysatormengen nötig sind.

Über die katalytische Aktivität von TiO_2 gibt es keine eindeutigen Aussagen, jedoch wird allgemein davon ausgegangen, daß es weitgehend katalytisch inaktiv ist. TiO_2 wird zusätzlich zu den üblichen Katalysatoren in großen Mengen bei der PET-Faserherstellung als Mattierungsmittel und als Weißpigment, meist in der Anataseform, eingesetzt. Die üblichen Konzentrationen betragen 0,1–3% TiO_2/PET . Im US-Patent 2 906 737 wird TiO_2 in der Rutilform als Veresterungs- und Polykondensationskatalysator in Mengen von 0,01–5% TiO_2 eingesetzt. Die dort genannten Veresterungszeiten von mehr als 7 h sind aber indiskutabel. Im US-Patent 3 056 817 wird ein durch Neutralisationsfällung erhaltenes Titandioxidgel aus ca. 5% TiO_2 und 95% Wasser in der Veresterungsphase in Mengen von 0,01–10 Gew.-%, bezogen auf Dicarbonsäure, eingesetzt. Die katalytische Wirkung derart hergestellter Titandioxide ist bei Polyethylenterephthalat jedoch sehr gering. Im US-Patent 3 463 742 wird frisch gefälltes Titandioxidhydrat von nicht gebundenem Wasser befreit und als Aufschlammung in Butanol (mit 2–20% Ti) für die Umesterung und die Polykondensation von Polyestern eingesetzt. Nachteilig in beiden Fällen ist die Notwendigkeit, die Katalysatoren unmittelbar vor deren Einsatz frisch herstellen zu müssen, also zusätzlich zur Polyesteranlage eine Katalysatoranlage errichten zu müssen.

Der Einsatz verschiedener Titansalze, u. a. Lithium- oder Natriumtitanat, wird im US-Patent 3 965 071 beschrieben. Da ansonsten Polyester mit starken Verfärbungen und sehr hohem Diethylenglykolgehalt entstehen, muß der Titankatalysator nach der Veresterung durch Zusatz von Phosphorverbindungen vollständig deaktiviert werden, und die Polykondensation in Gegenwart von anderen Katalysatoren, wie Antimonverbindungen oder von sehr teuren Germaniumverbindungen fortgeführt werden.

Im US-Patent 4 365 054 werden Alkalititanate der Formel $(\text{Me}_2\text{O})(\text{TiO}_2)_n$, wobei $n = 0,05–25$, bei der Polyesterherstellung sowohl als Veresterungskatalysator als auch als Polykondensationskatalysator beschrieben. Die höchste katalytische Aktivität wird bei $n = 3–5$ erreicht, der Ethergehalt ist aber auch hier relativ hoch, zum Beispiel 1,33 Gew.-% bei Lithiumtitanat und 2,15 Gew.-% bei Natriumtitanat. Erhalten werden die Titanate durch Zusammenschmelzen von Alkalicarbonat und TiO_2 . Angaben über die Kristallitgröße oder die Partikelgröße fehlen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, die bekannten titanhaltigen Katalysatorsysteme dahingehend zu verbessern, daß die zuvor geschilderten Nachteile nicht oder zumindest in geringerem Umfang auftreten. Die Aufgabe umfaßt auch die Polyesterherstellung unter Verwendung dieser Katalysatorsysteme.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch Katalysatoren und ein Verfahren gemäß den Angaben der Patentansprüche. Diese Katalysatoren bestehen aus einem feindispersen, oberflächenreichen, durch Hydrolyse erhaltenen TiO_2 oder aus einem feindispersen, oberflächenreichen Titanat der Zusammensetzung $(\text{Me}_x\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$

wobei $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr oder Ba}$, vorzugsweise Na oder K

$n = 1$ für $\text{Me} = \text{Erdalkali}$ und

$n = 2$ für $\text{Me} = \text{Alkali}$

$x = 0,0001$ bis 6, vorzugsweise 0,001 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,04

$y = 1$

$z = 0,01$ bis 2, vorzugsweise 0,3 bis 0,7

und wobei

oberflächenreich eine Kristallitgröße von < 100 nm, vorzugsweise < 10 nm, entsprechend einer spezifischen Oberfläche von > 10 m²/g, vorzugsweise > 100 m²/g, und feindispers eine Partikel/Aggregatgröße von < 10 µm, vorzugsweise ≤ 1 µm bedeutet. Oberflächenreich kann auch bedeuten, daß die Katalysatoren röntgenamorph sind, d. h. daß die Kristallitgröße unter der Röntgenbeugungs-Bestimmungsgrenze liegt. Im folgenden werden diese Katalysatoren allgemein als Titan-Katalysatoren bezeichnet.

Bei der Herstellung von Polyestern oder von Copolyestern durch Veresterung von mindestens einem Diol mit

mindestens einer Dicarbonsäure oder durch Umesterung der Diole mit den Dicarbonsäuredialkylestern und nachfolgende ein- oder mehrstufige Polykondensation erfolgt die Veresterung oder Umesterung in Gegenwart einer Menge dieses Titan-Katalysators entsprechend 0—1000 ppm, vorzugsweise 10—1000 ppm, besonders bevorzugt 20—300 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, und die nachfolgende Polykondensation in Gegenwart einer Gesamtmenge dieses Katalysators, entsprechend 20—1000 ppm, vorzugsweise 30—500 ppm, besonders bevorzugt 40—400 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, wobei zusätzlich unmittelbar vor, während oder nach der Polykondensation dem Polykondensationsgemisch 10—200 ppm, vorzugsweise 20—100 ppm Phosphor, bezogen auf Dicarbonsäure, in Form einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung zugesetzt werden.

Die dem Polyester zugrunde liegenden Diole sind Alkandiole oder Cycloalkandiole mit 2—12 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,4-Cyclohexandimethanol, und die Dicarbonsäuren Aryldicarbonsäuren oder Cycloalkyldicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Terephthalsäure wird als Hauptkomponente bevorzugt.

Die Herstellung des Polyesters erfolgt unter üblichen Temperatur- und Druckbedingungen und unter Verwendung üblicher Reaktoren. Zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können dem Reaktionsgemisch übliche Zusätze, wie Kettenverzweigungsmittel, Mattierungsmittel, Farbstoffe usw. zugesetzt werden.

Überraschenderweise führte das vorliegende Katalysatorsystem bei gleicher bis höherer katalytischer Aktivität zu Polyethylenterephthalat mit gegenüber dem des US-Patentes 4 365 054 niedrigerem Ethergehalt und deutlich verminderter COOH-Endgruppenkonzentration, beides Eigenschaften, die für die thermische Stabilität und Verarbeitbarkeit des Polyesters von Bedeutung sind. Die Zugabe des erfindungsgemäßen Titan-Katalysators erfolgt zu Beginn der Veresterung oder Umesterung, wobei eine weitere Katalysatormenge, entsprechend 10—250 ppm, vorzugsweise 30—100 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, zu Beginn der Polykondensation zugesetzt werden kann, aber nicht zugesetzt werden muß. Bei Polyestern, wie Polyethylenterephthalat, deren Veresterung auch ohne Katalysator abläuft, kann die gesamte Menge auch unmittelbar vor oder zu Beginn der Polykondensation zugesetzt werden. Weitere, andere Katalysatoren werden in keinem Fall benötigt.

Der Zusatz einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung, wie Ester der Phosphorsäure oder der phosphorigen Säure, Phosphonate oder Phosphonite, erfolgt zu einem beliebigen Zeitpunkt nach Abschluß der Veresterung. Dieser Zusatz hat nur einen vernachlässigbaren, geringen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Titan-Katalysators, wirkt sich aber positiv auf die oxidative und thermo-oxidative Stabilität und die Farbe des Polyesters aus.

Die gegenüber dem eingangs geschilderten Stand der Technik verbesserte Wirkung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems dürfte primär auf dessen äußerst feindisperse und oberflächenreiche Struktur beruhen. Eine gewisse Bedeutung haben aber auch der Kristallwassergehalt und der Zusatz der Phosphorverbindung. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Titan-Katalysator als feines Pulver oder als Suspension in dem dem Polyester zugrunde liegenden Diol den Reaktanten zugesetzt wird. Die Suspension kann, insbesondere nach einer längeren Lagerung, vor ihrer Verwendung mittels einer Mühle, z. B. einer Perlmühle, nochmals feinstdispergiert werden. Geeignete Titan-Katalysatoren sind im Handel, insbesondere bei der Firma Sachtleben erhältlich.

Die Herstellung dieser als Katalysatoren bei der Polyester-Synthese so hervorragend geeigneten Titan-Verbindungen erfolgt durch Hydrolyse, vorzugsweise thermische Hydrolyse von Titanylsulfat (TiOSO_4) und nachfolgend je nach gewünschten Alkali- oder Erdalkaligehalt entweder

- a) Neutralisation überschüssiger Säure, Wäsche und gegebenenfalls Trocknung oder
- b) Umsetzung bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Wäsche und gegebenenfalls Trocknung oder
- c) Umsetzung bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Wäsche, partielle Umsetzung mit Mineralsäure oder Carbonsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, erneute Wäsche und gegebenenfalls Trocknung.

So wird beispielsweise katalytisch aktives hydratisiertes TiO_2 mit extrem niedrigem Na-Gehalt durch thermische Hydrolyse einer Titanylsulfat-Lösung (entsprechend 200 g TiO_2/l) mit Wasser bei 105°C, nachfolgende Wäsche bis zu einem Restschwefelsäure-Gehalt von 7%, Neutralisation der Suspension (330 g TiO_2/l) mit 50%iger Natronlauge unter Rühren bis zur pH-Konstanz, Wäsche bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension < 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und abschließende Trocknung erhalten.

Katalytisch aktives Natriumtitanat mit hohem Na-Gehalt entsteht, zum Beispiel, wenn die durch Hydrolyse, wie zuvor beschrieben erhaltene Suspension mit einem Restschwefelsäure-Gehalt von 7% in einem Volumenverhältnis 250 Teile Suspension mit 320 g TiO_2/l mit 200 Teilen 50%ige Natronlauge und 200 Teilen Wasser gemischt wird, die Mischung zum Sieden erhitzt und 2 h am Sieden gehalten, und das gebildete Natriumtitanat bis zu einem Rest-NaOH-Gehalt von < 3 g/l in Waschwasser gewaschen und getrocknet wird.

Katalytisch aktives Natriumtitanat mit intermediärem Na-Gehalt bildet sich beispielsweise, wenn das zuvor beschriebene Titanat mit hohem Na-Gehalt vor der Trocknung bei einem feststoffgehalt der Suspension von 10% mit 30%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und nach einer Standzeit von 30 min nochmals auf pH 3 nachgestellt wird. Die säurebehandelte Suspension wird bis zu einer Leitfähigkeit von < 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Filtrat gewaschen und anschließend getrocknet.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Intrinsic Viskositäten wurden an einer Lösung von 0,5 g Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) bei 25°C bestimmt. Der Diethylenglykolgehalt wurde gaschromatographisch im bei 200°C im Bombenrohr erhaltenen Umesterungsgemisch von 1 g Polyester mit 30 ml Methanol und 50 mg/l Zinkacetat ermittelt. Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde durch photometrische Titration mit 0,05 n ethanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung des Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70 : 30 Gew.-Teile) bestimmt.

mindestens einer Dicarbonsäure oder durch Umesterung der Diole mit den Dicarbonsäuredialkylestern und nachfolgende ein- oder mehrstufige Polykondensation erfolgt die Veresterung oder Umesterung in Gegenwart einer Menge dieses Titan-Katalysators entsprechend 0—1000 ppm, vorzugsweise 30—1000 ppm, besonders bevorzugt 20—300 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, und die nachfolgende Polykondensation in Gegenwart einer Gesamtmenge dieses Katalysators, entsprechend 20—1000 ppm, vorzugsweise 30—500 ppm, besonders bevorzugt 40—400 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, wobei zusätzlich unmittelbar vor, während oder nach der Polykondensation dem Polykondensationsgemisch 10—200 ppm, vorzugsweise 20—100 ppm Phosphor, bezogen auf Dicarbonsäure, in Form einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung zugesetzt werden.

Die dem Polyester zugrunde liegenden Diole sind Alkandiole oder Cycloalkandiole mit 2—12 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,4-Cyclohexandimethanol, und die Dicarbonsäuren Aryldicarbonsäuren oder Cycloalkyldicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Terephthalsäure wird als Hauptkomponente bevorzugt.

Die Herstellung des Polyesters erfolgt unter üblichen Temperatur- und Druckbedingungen und unter Verwendung üblicher Reaktoren. Zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können dem Reaktionsgemisch übliche Zusätze, wie Kettenverzweigungsmittel, Mattierungsmittel, Farbstoffe usw. zugesetzt werden.

Überraschenderweise führte das vorliegende Katalysatorsystem bei gleicher bis höherer katalytischer Aktivität zu Polyethylenterephthalat mit gegenüber dem des US-Patentes 4 365 054 niedrigerem Ethergehalt und deutlich verminderter COOH-Endgruppenkonzentration, beides Eigenschaften, die für die thermische Stabilität und Verarbeitbarkeit des Polyesters von Bedeutung sind. Die Zugabe des erfindungsgemäßen Titan-Katalysators erfolgt zu Beginn der Veresterung oder Umesterung, wobei eine weitere Katalysatormenge, entsprechend 10—250 ppm, vorzugsweise 30—100 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, zu Beginn der Polykondensation zugesetzt werden kann, aber nicht zugesetzt werden muß. Bei Polyestern, wie Polyethylenterephthalat, deren Veresterung auch ohne Katalysator abläuft, kann die gesamte Menge auch unmittelbar vor oder zu Beginn der Polykondensation zugesetzt werden. Weitere, andere Katalysatoren werden in keinem Fall benötigt.

Der Zusatz einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung, wie Ester der Phosphorsäure oder der phosphorigen Säure, Phosphonate oder Phosphonite, erfolgt zu einem beliebigen Zeitpunkt nach Abschluß der Veresterung. Dieser Zusatz hat nur einen vernachlässigbaren, geringen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Titan-Katalysators, wirkt sich aber positiv auf die oxidative und thermo-oxidative Stabilität und die Farbe des Polyesters aus.

Die gegenüber dem eingangs geschilderten Stand der Technik verbesserte Wirkung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems dürfte primär auf dessen äußerst feindisperse und oberflächenreiche Struktur beruhen. Eine gewisse Bedeutung haben aber auch der Kristallwassergehalt und der Zusatz der Phosphorverbindung. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Titan-Katalysator als feines Pulver oder als Suspension in dem dem Polyester zugrunde liegenden Diol den Reaktanten zugesetzt wird. Die Suspension kann, insbesondere nach einer längeren Lagerung, vor ihrer Verwendung mittels einer Mühle, z. B. einer Perlmühle, nochmals feinstdispersiert werden. Geeignete Titan-Katalysatoren sind im Handel, insbesondere bei der Firma Sachtleben erhältlich.

Die Herstellung dieser als Katalysatoren bei der Polyester-Synthese so hervorragend geeigneten Titan-Verbindungen erfolgt durch Hydrolyse, vorzugsweise thermische Hydrolyse von Titanylsulfat (TiOSO_4) und nachfolgend je nach gewünschten Alkali- oder Erdalkaligehalt entweder

- a) Neutralisation überschüssiger Säure, Wäsche und gegebenenfalls Trocknung oder
- b) Umsetzung bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Wäsche und gegebenenfalls Trocknung oder
- c) Umsetzung bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Wäsche, partielle Umsetzung mit Mineralsäure oder Carbonsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, erneute Wäsche und gegebenenfalls Trocknung.

So wird beispielsweise katalytisch aktives hydratisiertes TiO_2 mit extrem niedrigem Na-Gehalt durch thermische Hydrolyse einer Titanylsulfat-Lösung (entsprechend 200 g TiO_2/l) mit Wasser bei 105°C, nachfolgende Wäsche bis zu einem Restschwefelsäure-Gehalt von 7%, Neutralisation der Suspension (330 g TiO_2/l) mit 50%iger Natronlauge unter Rühren bis zur pH-Konstanz, Wäsche bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension < 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und abschließende Trocknung erhalten.

Katalytisch aktives Natriumtitanat mit hohem Na-Gehalt entsteht, zum Beispiel, wenn die durch Hydrolyse, wie zuvor beschrieben erhaltene Suspension mit einem Restschwefelsäure-Gehalt von 7% in einem Volumenverhältnis 250 Teile Suspension mit 320 g TiO_2/l mit 200 Teilen 50%ige Natronlauge und 200 Teilen Wasser gemischt wird, die Mischung zum Sieden erhitzt und 2 h am Sieden gehalten, und das gebildete Natriumtitanat bis zu einem Rest-NaOH-Gehalt von < 3 g/l in Waschwasser gewaschen und getrocknet wird.

Katalytisch aktives Natriumtitanat mit intermediärem Na-Gehalt bildet sich beispielsweise, wenn das zuvor beschriebene Titanat mit hohem Na-Gehalt vor der Trocknung bei einem feststoffgehalt der Suspension von 10% mit 30%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und nach einer Standzeit von 30 min nochmals auf pH 3 nachgestellt wird. Die säurebehandelte Suspension wird bis zu einer Leitfähigkeit von < 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Filtrat gewaschen und anschließend getrocknet.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Intrinsic Viskositäten wurden an einer Lösung von 0,5 g Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) bei 25°C bestimmt. Der Diethylenglykolgehalt wurde gaschromatographisch im bei 200°C im Bombenrohr erhaltenen Umesterungsgemisch von 1 g Polyester mit 30 ml Methanol und 50 mg/l Zinkacetat ermittelt. Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde durch photometrische Titration mit 0,05 n ethanolscher Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung des Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70 : 30 Gew.-Teile) bestimmt.

Beispiele 1 bis 6

Die Veresterung von Terephthalsäure (TPA) und die Umesterung von Dimethylterephthalat (DMT) mit verschiedenen Diolen erfolgt nach sich bekannter Weise bei Normaldruck ohne Katalysator (Beispiel 1) oder in Gegenwart unterschiedlicher Mengen eines Natriumtitanatpulvers mit ca. 2 Gew.-% Natrium, einer Partikelgröße von ca. 2 μm und einer spezifischen Oberfläche von ca. 300 m^2/g (Handelsprodukt der Firma Sachtleben). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 7 bis 15

Um den Einfluß des erfindungsgemäßen Katalysators auf die Polykondensation zu zeigen, wurde von unter flüssigem Stickstoff gemahlenem, ohne Katalysator hergestellten Terephthalsäure-Ethylenglykol-Veresterungsprodukt mit einem Umsetzungsgrad von etwa 98% und einem Diethylenglykolgehalt von etwa 1,0 Gew.-% ausgegangen. 42,5 Gew.-Teile dieses Produktes wurden unter Stickstoffbeschleierung, zusammen mit Titan-Katalysator, entsprechend 105 ppm Titan/TPA, (Handelsprodukte der Firma Sachtleben) aufgeschmolzen. Sobald das Produkt geschmolzen war, wurden, mit Ausnahme von Beispiel 13—15, 28 mg Triphenylphosphat (76 ppm Phosphor/TPA) zugegeben und die Vorkondensation bei etwa 270°C und stufenweise vermindertem Druck (200 und 50 mbar) eingeleitet. Nach einer Verweilzeit von 60—70 min wurde der Druck auf < 1 mbar gesenkt und bei 275—285°C während 180 min polykondensiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ein Vergleich von Beispiel 12 und 13 zeigt, daß die zugesetzte Phosphorverbindung bei gleicher Verweilzeit die Intrinsic Viskosität des Polyesters zwar vermindert, aber gleichzeitig auch eine erwünschte Senkung der COOH-Endgruppenkonzentration und des Diethylenglykolgehaltes (DEG) auftritt.

Beispiel 16

299 Gew.-Teile TPA werden mit 191,8 Gew.-Teilen 1,3-Propandiol in Gegenwart des in den Beispielen 1—6 genannten Natriumtitanatpulvers (entsprechend 150 ppm Ti/TPA) bei 230°C unter Normaldruck verestert. Nach der Veresterung wird der gleiche Katalysator in einer Menge nachgespeist, die 130 ppm Ti/TPA entspricht und eine Vorkondensation bei 240—260°C unter stufenweise vermindertem Druck (200 und 100 mbar) durchgeführt. Nach einer Verweilzeit von 60—80 min wird bei 265°C unter einem Druck < 1 mbar 120 min polykondensiert. Das so erhaltene Polypropylenterephthalat hat eine Intrinsic Viskosität von 0,801 dl/g und eine COOH-Endgruppenkonzentration von 23 meq/kg.

Beispiel 17

249,2 Gew.-Teile TPA und 259,6 Gew.-Teile 1,4-Cyclohexandimethanol werden in Gegenwart des in den Beispielen 1—6 genannten Natriumtitanatpulvers bei 280°C verestert. Die Katalysatormenge entspricht 47 ppm Ti/TPA. Nach der Veresterung wird der gleiche Katalysator in einer Menge entsprechend 140 ppm Ti/TPA nachgespeist und bei 280°C unter vermindertem Druck (100 mbar) 60 min vorkondensiert. Die anschließende Polykondensation wird bei 300°C unter einem Druck < 1 mbar in 75 min durchgeführt. Das so erhaltene Polycyclohexamethylenterephthalat hat eine Intrinsic Viskosität von 0,546 dl/g und eine COOH-Endgruppenkonzentration von 64 meq/kg.

Beispiel 18

291,3 Gew.-Teile DMT werden mit 270,4 Gew.-Teilen 1,4-Butandiol bei 220°C umgeestert. Als Katalysator wird das in den Beispielen 1—6 genannte Natriumtitanatpulver in einer Menge eingesetzt, die 78 ppm Ti/TPA entspricht. Nach der Umesterung wird dieselbe Katalysatormenge nachgespeist und bei 235°C unter stufenweise vermindertem Druck (100 und 50 mbar) 110 min vorkondensiert. Die Polykondensation wird bei 250°C unter einem Druck < 1 mbar in 75 min durchgeführt. Das so erhaltene Polybutylenterephthalat hat eine Intrinsic Viskosität von 0,903 dl/g und eine COOH-Endgruppenkonzentration von 20 meq/kg.

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 1:

Beisp. Nr.	Säure-Komponente		Diol		Katalysator ppm Ti/TPA	Temperatur Heiz- kreislauf °C	Reaktions- dauer min	Umsetzungs- grad %
	Art	Gew.-Teile	Art	Gew.-Teile				
1	TPA	68,5	EG	76,8	-	240	135	89,2
2	TPA	68,5	EG	76,8	210	240	135	83,4
3	TPA	10,0	BD	16,6	533	240	75	98,8
4	TPA	12,0	CHDM	20,8	40	200	80	99,8
5	TPA	16,6	PD	15,2	150	195	185	99,1
6	DMT	291,3	BD	270,4	78	220	180	99,3

EG = Ethylenglykol

PD = 1,3-Propandiol

BD = 1,4-Butandiol

CHDM = 1,4-Cyclohexandimethanol

T-PW

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 2:

Beisp. Nr.	Katalysator					Polyester		
	Kristall- modifikation	Partikel- größe [μm]	Spez. Ober- fläche [m^2/g]	Na-Gehalt [Gew.-%]	Kristall- H_2O -Gehalt [Gew.-%]	Intrinsic Viskosität [dl/g]	COOH [meq/kg]	DEG [Gew.-%]
7	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	4,8	0,634	10	1,18
8	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	7,4	0,664	10	1,18
9	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	13,5	0,608	10	1,08
10	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	8,0	0,461	11	1,01
11	Anatas	ca. 0,1	ca. 300	ca. 0,008	6,8	0,302	11	1,00
12	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	-	0,612	14	1,05
13	amorph	ca. 2	ca. 300	ca. 2	-	0,886	20	1,17
14	Anatas	ca. 1,5	ca. 300	ca. 0,004	4,5	0,705	14	0,96
15	amorph, als 33%ige EG-Sus- pension	ca. 2	ca. 300	ca. 2	-	0,782	21	1,34

amorph = röntgenamorph

Beispiel 11 und 14 TiO_2 , sonstige Beispiele Natriumtitanat

T-PW

NEU00008/2

Patentansprüche

1. Katalysator zur Herstellung von Polyestern, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem feindispersen, oberflächenreichen, durch Hydrolyse erhaltenen TiO_2 oder aus einem feindispersen, oberflächenreichen Titanat der Zusammensetzung $(\text{Me}_n\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ besteht, wobei
 Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr oder Ba
 n = 1 für Me = Erdalkali und

BEST AVAILABLE COPY

$n = 2$ für Me = Alkali

$x = 0,0001$ bis 6

$y = 1$

$z = 0,01$ bis 2

und wobei

oberflächenreich eine Kristallitgröße von < 100 nm und eine spezifische Oberfläche von > 10 m²/g, und feindispers eine Partikel/Aggregatgröße von < 10 µm bedeutet.

2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitgröße < 10 nm, die spezifische Oberfläche > 100 m²/g und die Partikel/Aggregatgröße < 1 µm beträgt.

3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitgröße unter der Röntgenbeugungs-Bestimmungsgrenze liegt.

4. Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Hydrolyse von Titanylsulfat, gegebenenfalls Behandlung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxid bei Raumtemperatur bis Siedetemperatur und Wäsche, gegebenenfalls partielle Umsetzung mit einer Mineralsäure oder Carbonsäure und erneute Wäsche und gegebenenfalls Trocknung erhalten wird.

5. Katalysator gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des Titanylsulfates eine thermische Hydrolyse ausschließlich mit Wasser ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyestern oder von Copolyestern durch Veresterung von mindestens einem Diol mit mindestens einer Dicarbonsäure oder durch Umesterung von mindestens einem Diol mit mindestens einem Dicarbonsäuredialkylester und nachfolgende ein- oder mehrstufige Polykondensation, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung oder Umesterung in Gegenwart des Katalysators gemäß Anspruch 1 in einer Menge, entsprechend 0–1000 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, erfolgt, und die Polykondensation in Gegenwart des Katalysators gemäß Anspruch 1 in einer Gesamtmenge, entsprechend 20–1000 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, erfolgt, und daß unmittelbar vor, während oder nach der Polykondensation eine Phosphor-Sauerstoff-Verbindung in einer Menge, entsprechend 10–200 ppm Phosphor, bezogen auf Dicarbonsäure, zugesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gemäß Anspruch 1 ausschließlich vor oder zu Beginn der Veresterung oder Umesterung zugesetzt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gemäß Anspruch 1 vor oder zu Beginn der Veresterung oder Umesterung und zusätzlich in einer Menge, entsprechend 10–250 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure, unmittelbar vor oder zu Beginn der Polykondensation zugesetzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gemäß Anspruch 1 ausschließlich unmittelbar vor oder zu Beginn der Polykondensation zugesetzt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung oder Umesterung in Gegenwart einer Menge des Katalysators 1, entsprechend 20–300 ppm Titan, bezogen auf Dicarbonsäure erfolgt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gemäß Anspruch 1 als Pulver oder als Suspension in dem dem Polyester zugrunde liegenden Diol dem Polyester-Herstellungsprozeß zugesetzt wird.